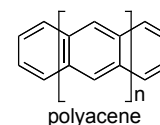


## 2012 年度 修士論文要旨

## イソベンゾフランを利用した新規骨格構築法の開発

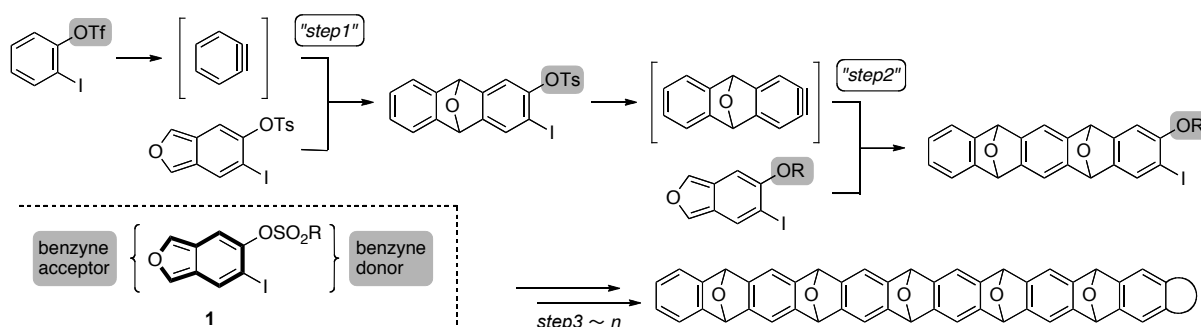
関西学院大学大学院理工学研究科  
化学専攻 羽村研究室 羽田 大志

複数のベンゼン環が直線状に縮環した構造を持つポリアセンは、有機電界効果トランジスタや有機発光ダイオードとしての利用が検討されるなど、高い関心を集めている。しかし、ポリアセンは一般的に溶解性に乏しく、光や酸素に不安定であることから、その合成例は少ない。したがって、望みの官能基と縮環数を持ったポリアセンの合成を可能にする多様性に優れた新しい合成法の開発が望まれている。本修士課程研究では、高反応性分子であるイソベンゾフランに着目し、これの新たな反応性の発掘と新しい多環式骨格形成反応の開発を目的として、研究を行った。また、開発した合成手法を基盤とする置換ポリアセンへの変換と機能開拓を目指して、検討を行った。

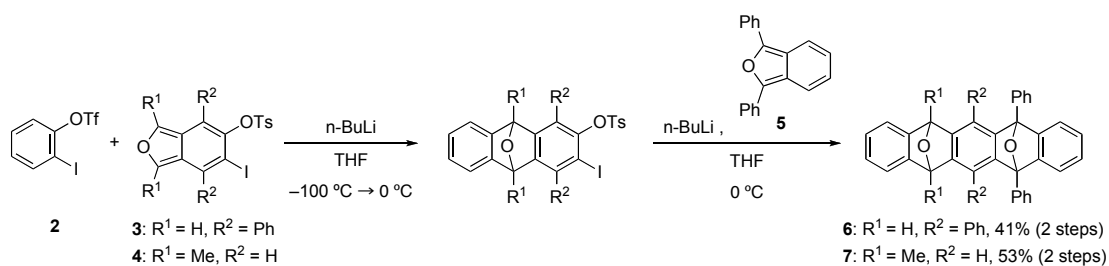


## 1. イソベンゾフランの連続的環付加反応を鍵とする多環式化合物の効率的合成法の開発

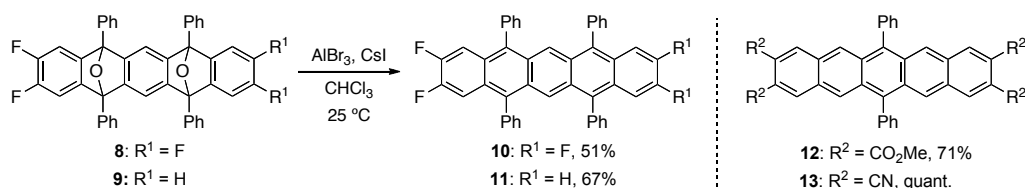
多環式骨格を自在に合成する手法を開発するため、ベンザイン発生部位を持つイソベンゾフラン **1** を設計し、その可能性について探った。具体的な戦略としては、イソベンゾフラン **1** をまずベンザインアクセプターとして利用し、ベンザインとの反応によって環付加反応を行った後 (step 1), 今度はこれをベンザインドナーとして利用して、新たにイソベンゾフランと環付加反応を行い、さらなる環の伸長を行う (step 2) というものである。この反応様式を順次繰り返すことにより、高次の多環式構造の構築を試みることにした。



まず、イソベンゾフラン **3** をモデル分子として反応を行った。すなわち、アリールヨードトリフラート **2** と **3** の THF 溶液に、*n*-BuLi を作用させたところ、[4+2]環付加反応がきれいに進行した。この段階で反応を停止することなく、反応系中に新たにイソベンゾフラン **5** と *n*-BuLi を加えて、二度目の環付加反応を行ったところ、二重環付加体 **6** が収率 41% で得られた。また、この反応はメチル基を持つイソベンゾフラン **4** に適用することも可能であり、環付加体 **7** を収率 53% で得ることができた。

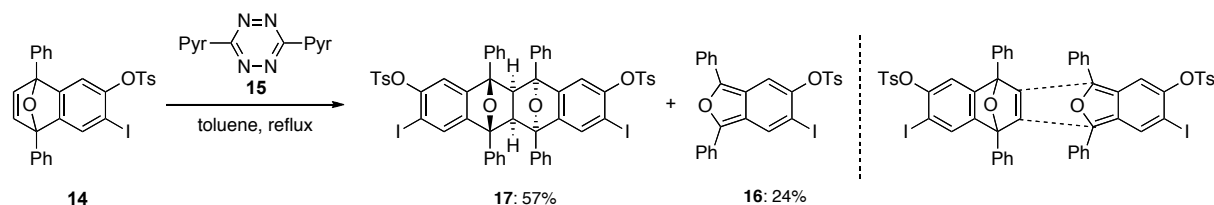


次に、上述の手法を用いて合成した環付加体の芳香族化による、置換ペンタセンへの変換を試みた。すなわち、化合物 **8**, **9** に対して臭化アルミニウムとヨウ化セシウムを作用させ、暗室中で反応・抽出・精製の操作を行うことにより、対応する置換ペンタセン **10**, **11** が合成できることを見出した。さらに、置換ペンタセン **12**, **13** についても、上述の反応を用いて合成した環付加体より誘導することができた。



## 2. エポキシナフタレンの[4+2]環付加反応を鍵とする多環式化合物の合成

先述のイソベンゾフラン **16** は、エポキシナフタレン **14** のトルエン溶液に、ジピリジルテトラジン **15** を作用させることによって合成できるが、反応条件によっては、**16** ではなく、ジエポキシナフタセン **17** を優先して与えることを見出した。すなわち、**14** と **15** のトルエン溶液を加熱還流すると、環付加体 **17** が主生成物として収率 57% で得られた。



そこで、この環付加反応の一般性を調べるため、エポキシナフタレン **18** を用いて同様の反応を試みた。すなわち、**18** と **5** のトルエン溶液を攪拌したところ、室温できれいに[4+2]環付加反応が進行し、ジエポキシナフタセン **19** を合成することができた。さらに、**19** を酸性条件で芳香族化することによって、置換テトラセン **20** へと誘導することができた。

